

이온보조반응법에 의한 Polyethylene(PE) 표면의 친수성 증가

석진우 · 최성창 · 장홍규 · 정형진 · 최원국 · 고석근

한국과학기술연구원, 박막기술연구센터
(1996년 12월 27일 접수)

Improving wettability of polyethylene(PE) surface by ion assisted reaction

Jin-Woo Seok, Sung-Chang Choi, Hong-Gui Jang, Hyung-Jin Jung,
Won-Kook Choi, and Seok-Keun Koh

Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology
P.O.Box 131, Cheongryang Seoul, 130-150, Korea
(Received December 27, 1996)

요 약 - 고분자 Polyethylene(PE) film 표면을 1 keV의 산소 이온 빔만을 사용하여, 또는 산소 분위기에서 1 keV의 아르곤 이온 빔으로 조사하는 이온보조반응(ion assisted reaction)법을 이용하여 개질을 하였다. 개질된 polyethylene 표면의 친수성(wettability)과 표면 에너지를 측정하기 위해 접촉각 측정기(contact angle micrometer)를 사용하였으며, 개질된 표면의 화학적 변화를 측정하기 위해 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하였다. 표면 개질을 위한 이온 조사량은 1×10^{14} - 1×10^{17} ions/cm², 산소 가스는 0~4 sccm(ml/min.) 까지 변화 시켰다. 산소 이온 빔만으로 조사 후 polyethylene 표면과 물과의 접촉각은 95°에서 최대 62°까지 변화하였으며, 산소를 4 sccm(ml/min.) 주입하면서 아르곤 이온 빔으로 조사하면 물과의 접촉각이 최대 28°까지 감소하였으며, 이 때 이온 조사량은 1×10^{17} ions/cm² 이었다. 또한 polyethylene을 산소 이온 빔으로만 표면 개질시 표면 에너지는 작은 증가를 보였으며, 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 표면 개질 하였을 때에는 표면 에너지가 2배에 가까운 증가를 하였다. 이와 같은 표면의 친수성과 표면 에너지의 증가는 이온보조반응법에 의해 polyethylene의 표면을 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 조사한 시료의 XPS의 spectra 결과로 보아 PE의 표면에 C-O 또는 C=O와 관련된 결합의 증가로 인한 친수성 작용기가 polyethylene 표면에 형성되었기 때문이라고 사료된다.

Abstract - Surface of polyethylene film was modified by ion assisted reaction in which ion beam is irradiated on polymer in reactive gas environments. Ion (argon and oxygen) beam energy was 1 keV, doses were varied from 1×10^{14} to 1×10^{17} ions/cm², and amount of blowing oxygen from 0 to 4 sccm(ml/min). Wettability was measured by water contact angle measurement, and the surface functionality was analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy. The contact angles of water to polyethylene modified by oxygen ion beam only decrease from 95 to 28 degrees, and surface energy was not changed much. The contact angles remarkably decrease to 28 degrees and surface energy increase to 67 erg/cm² when the films were modified by argon ion with various ion doses with blowing oxygen gases near the polyethylene surface. Improvement of wettability and surface energy are mainly due to the new functional group formation such as C-O or C=O, which are known as hydrophilic groups from the XPS analysis, and the ion assisted reaction is very effective to attach oxygen atoms to form functional groups on C-C bond chains of polyethylene.

1. 서 론

일반적으로 고분자의 표면은 소수성의 성질을 가지고 있으며 이러한 성질 때문에 다른 종류의 물질들과 약한

접착력 때문에 사용에 제약을 주기도 한다. 고분자중에서 polyethylene는 전기 재료, 포장 재료, 기계 재료, 생체 재료 등의 산업 전반과 생활 전반에서 가장 많이 사용되어지고 있는 고분자중에 한가지이다. 그러나 PE 역

시 소수성의 성질을 가지고 있어 다른 물질과의 접착이 잘되지 않는다. 그러므로 PE의 사용에 있어서 문제가 되는 친수성, 접착력 등의 문제를 해결하고자 plasma[1-8], ion beam mixing[9], corona와 arc discharge[11-13]와 같은 방법들을 사용하여 표면의 성질을 개량시키려는 연구가 진행되어지고 있다. 그리고 PE의 사용 목적과 용도에 따라서 필름(film)[1-3], 섬유(fiber)[4-6], 가루(powder)[7], HDPE(high-density PE) [8], 그리고 LDPE(low-density PE)[9,10] 등의 표면 개질이 연구되었다. 그러나 지금까지 이온 빔을 사용한 높은 에너지(10~100 keV)를 사용한 방법[14,15] 들은 고분자 표면에 과도한 손상을 가지고 왔다. 고분자중에서 가장 많이 사용되어지고 있는 PE 역시 모든 조건의 특성을 만족하지 못하기 때문에 PE의 표면 개질에 있어서도 여러 분야에서 연구가 진행중이며, 친수성을 증가시켜 생체 재료로 사용하려는 연구가 진행되고 있다[16].

기존에 많이 쓰이던 plasma 처리법은 우수한 양산성을 가지고 있으나 재현성이 떨어지는 단점 등이 있었으나 최근 본 실험실에서는 1 keV 정도의 낮은 에너지를 사용하여 재현성이 우수하며, 표면의 손상을 줄일 수 있는 이온보조반응(ion assisted reaction)법을 개발하였다. 산소 분위기에서 0.5~2.5 keV의 에너지를 가진 아르곤 이온 빔을 고분자에 조사하여 PC, PMMA, PET, PTFE 등의 여러 고분자 표면의 친수성 증가와 표면에 적은 손상을 줄일 수 있었으며, 고분자/고분자 또는 금속/고분자 등 접착력을 증가시켰다. 그리고 이러한 실험을 통해 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔을 이용한 고분자 표면 개질시 고분자 표면에 친수성 작용기(hydrophilic group)가 생성됨을 확인하였다[17-22]. 이와 같은 이온 보조 반응 방법을 통하여 1 keV의 아르곤 이온 빔 조사시 산소 가스를 고분자의 표면 주위에 넣어 줌으로 친수성이 증가되었고, 그 원인은 2단계 모델로 설명을 시도하였는데, (1) 에너지를 가진 이온이 고분자 표면에 조사되면 고분자의 연결 고리가 불안정한 상태로 존재하는 상태에서 (2) 불안정한 상태의 고분자 분자들이 반응성 가스와 결합하여 친수성 작용기를 형성됨으로 설명을 하였다.

본 실험의 목적은 탄소와 수소만으로 구성된[CH₂]_n 고분자중에서 가장 간단한 구조를 가지는 PE film을 이용하여 에너지를 가진 이온이 고분자 표면에 조사될 때 시료 주위에 산소 가스를 불어 넣어주면, 본 실험실이 제시하는 2단계 모델에 의해 친수성 작용기인 C=O, COOH 등의 새로운 화학적 결합이 표면에 형성 되는가

를 조사하는 것이다. 본 실험에서는 아르곤과 산소의 두 가지 이온 빔을 사용하여 PE film의 표면을 개질 하였다. 이온 빔으로 조사된 PE film에 3차 증류수와 formamide 용액을 사용하여 정적 접촉각을 측정하고, 이 결과를 이용하여 표면에너지를 계산하였다. 이온 조사에 의한 친수성과 표면 에너지의 변화의 원인을 규명하기 위해, XPS를 이용하여 C_{1s}와 O_{1s}의 core-level spectra 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 시료준비

본 실험에서 사용한 시료는 시판중인 0.05 mm 두께의 low density polyethylene(LDPE) film을 12 mm × 12 mm의 정사각형으로 절단하여 사용하였다. 시료의 세척은 메탄올(J. T. Baker. Inc.), 아세톤 (J. T. Baker. Inc.), 3차 증류수의 순서로 각각 30분 동안 초음파 세척기에 넣어 세척 후, 시료 표면에 남아있는 유기물질을 제거하기 위해 60°C의 oven에서 1시간 건조하였다. 또한, 실험에 사용한 PE film은 두께가 얇아 표면 개질과 분석시 많은 문제가 발생되므로, 이러한 문제를 해결하기 위하여 15 mm × 15 mm의 정사각형 slide glass(BK7)에 scotch tape으로 양끝을 붙여 시료로 사용하였다.

본 실험에서 사용된 표면 개질 장치의 개략도는 그림 1과 같다. 진공조는 유희전 펌프와 유확산 펌프로 배기

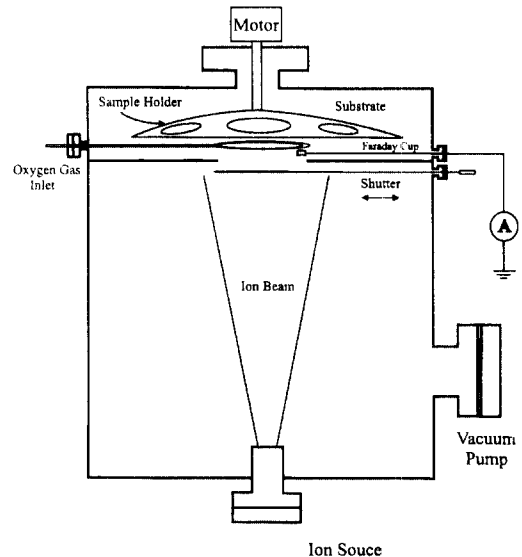


그림 1. 진공 장치의 개략도.

되며, hydrocarbon의 오염을 방지하기 위해 water baffle 과 액체질소 트랩을 설치하였다. 진공조의 진공도는 2×10^{-6} Torr 까지 배기 할 수 있으며, 본 실험은 5×10^{-5} - 1×10^{-4} Torr의 진공도 영역에서 실시되었다. 이온 빔의 조사는 직경 5 cm grid가 부착된 cold-hollow cathode 이온 원(ion source)을 사용하였으며, 순도 99.99%의 아르곤 가스 또는 산소 가스를 사용하여 이온 빔을 발생시켰다. 산소 분위기를 만들기 위해 산소 4 sccm(ml/min.)을 mass flow controller(MFC, Sierra Instrument, Inc.)를 이용하여 공급하였다. 이온 빔의 에너지는 1 keV로 고정하였으며, 표면 개질을 위한 이온 조사량은 1×10^{14} 에서 1×10^{17} ions/cm²로 변화 시켰으며, faraday cup으로 측정하였다.

2.2 접촉각 측정 및 표면 에너지 계산

이온 빔으로 조사되지 않은 시료와 산소 이온 빔만으로 개질 된 시료와 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 처리된 시료 표면의 물의 접촉각 측정은 0.025 ml의 물방울을 각기 4개의 다른 부분에 떨어뜨린 후 static contact angle micrometer(Goniometer, Model G-1, ELMA Inc.)를 이용하여 측정 후 평균값을 취하였다. 표면 에너지를 구하기 위하여 formamide(Junsei Chemical Co., Ltd.) 용액을 이용하여 증류수에 의한 측정 방법과 같은 방법으로 접촉각을 측정하였다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

서로 다른 에너지를 가진 액체를 시료에 떨어뜨려서 표면 에너지를 측정하는 방법은 위의 식(1)을 기본 개념으로 Owens[23], Fowkes[24], 그리고 Gardon[25] 등이 표면 에너지를 계산하였다. 표면 에너지는 dispersion force(γ_s^d : 분산 에너지와 분자 사이에 의한 힘)와 polar force(γ_s^p : 쌍극자 상호 작용에 의한 힘) 구성되어 있으며 [26], 본 실험에서는 Owens의 수식을 이용하여 γ_s 를 계산하였다.

2.3 XPS 분석

이온 빔으로 처리된 PE films의 표면에서 일어난 화학적 변화를 살펴보기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Surface Science Instrument, Model 2803-S)를 사용하여 C_{1s}와 O_{1s}의 core-level spectra를 분석하였다. XPS 실험은 0.48 eV의 에너지 분해능을 가지는 반구경 분석기(concentric hemispherical analyzer), Al K α X-ray(hv

=1486.6 eV)와 x-ray monochromator를 이용해 초고진공(base pressure: 2×10^{-10} Torr)속에서 수행하였다. 방출된 광전자의 take-off angle는 30°로 고정시켰다. PE의 분자식은 [CH₂-CH₂]_n이며 산소 성분이 포함되어 있지 않지만 본 실험에서 사용된 PE film은 상업용이기에 PE film 제조시 산화 방지제와 열 안정제 등의 첨가물의 의한 산소 성분 때문에 XPS 분석시 산소 성분이 검출되었다.(4분간 Ar⁺ 이온총을 이용하여 sputtering 한 후 측정된 산소의 양은 전체 양 중에서 6% 미만 정도로 측정되었다.)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정

그림 2는 산소 이온 빔만 사용하였을 때와 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔을 1×10^{14} 에서 1×10^{17} ions/cm²의 범위로 이온의 조사량을 변화시킨 후, 물방울과의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 이온 빔이 조사되지 않은 개질 전 PE 시료의 물에 대한 접촉각은 95°이며, 산소 이온 빔으로 표면 개질시 이온 조사량이 증가함에 따라서 접촉각이 서서히 감소하다가 5×10^{16} ions/cm² 이온 조사량에서 접촉각이 최저 65° 정도까지 감소하였다. 하지

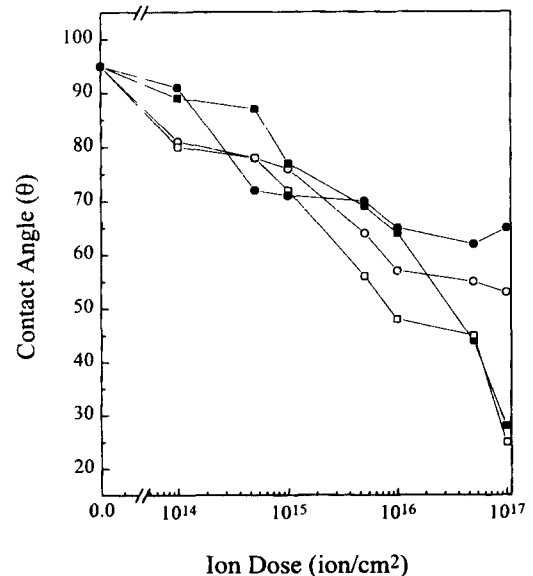


그림 2. 이온 조사량에 따른 PE film과 물방울, PE film과 formamide 용액과의 접촉각 변화.(산소 이온 빔 처리후의 물과의 접촉각(●), formamide 용액과의 접촉각(○), 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔 처리후의 물과의 접촉각(■), formamide 용액과의 접촉각(□).)

만 아르곤 이온 빔으로 PE 표면을 조사하면서 산소 가스를 4 sccm의 유량으로 시료 표면에 불어 넣어주며 개질시에는 최저 28°로 감소하였다. 이온보조반응에서는 이온의 에너지, 이온의 조사량, 산소의 유량 등에 매우 민감하게 영향을 받는다[14,15]. 본 실험의 경우도 역시 그림 2에서 보는바와 같이 이온 조사량의 변화에 따라 PE 표면과 물과의 접촉각은 직선의 형태로 급격히 감소하였으며, 주입하는 산소가스의 양에 따라 미소한 값의 차이가 생겼고, 유량이 4 sccm에서 가장 낮은 접촉각이 측정되었다. 또한 개질 된 PE의 표면 에너지의 변화를 측정하기 위하여 formamide 용액을 이용하여, 접촉각을 측정하였다. formamide 용액을 사용하였을 경우 물과의 경우와 거의 유사한 접촉각의 변화를 보였다. 이온 빔으로 표면 개질 전 시료의 formamide 용액에 대한 접촉각은 70°이며 산소 이온 빔으로 표면 개질시 접촉각이 최저 53°로 감소하였으며, 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 표면 개질시는 최저 25°까지 감소하였다. 그림 2에서 보면 산소 이온 빔만을 사용한 조건보다 산소 분위기에서의 아르곤 이온 빔 처리시 PE의 친수성 증가가 더욱더 증가하였다. 그림 3은 산소 분위기에서 아르곤 이온빔으로 1×10^{17} ions/cm²의 이온 조사량으로 표면 개질된 시료를 각각 대기중과 물속에 보관하였을 때 시

간의 다른 물과의 접촉각 변화이다. 물과의 접촉각이 28°인 시료를 대기중에 보관한 시료의 경우는 시간에 따라 접촉각이 계속 증가하여 140시간 후에는 90°까지 증가하였지만, 물속에 저장한 시료는 초기에

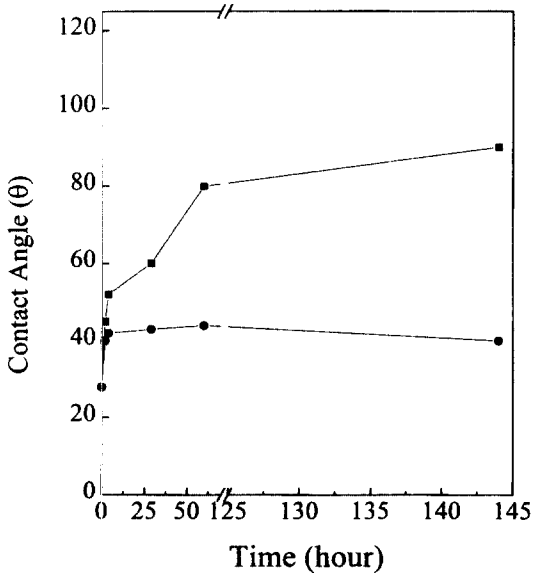


그림 3. 산소 분위기에서 1×10^{17} ions/cm²의 아르곤 이온 빔으로 표면 개질한 시료를 대기중과 물속에 보관하였을 경우 시간에 따른 접촉각의 변화.(■ 대기중에 보관한 PE, ● 물속에 보관한 PE)

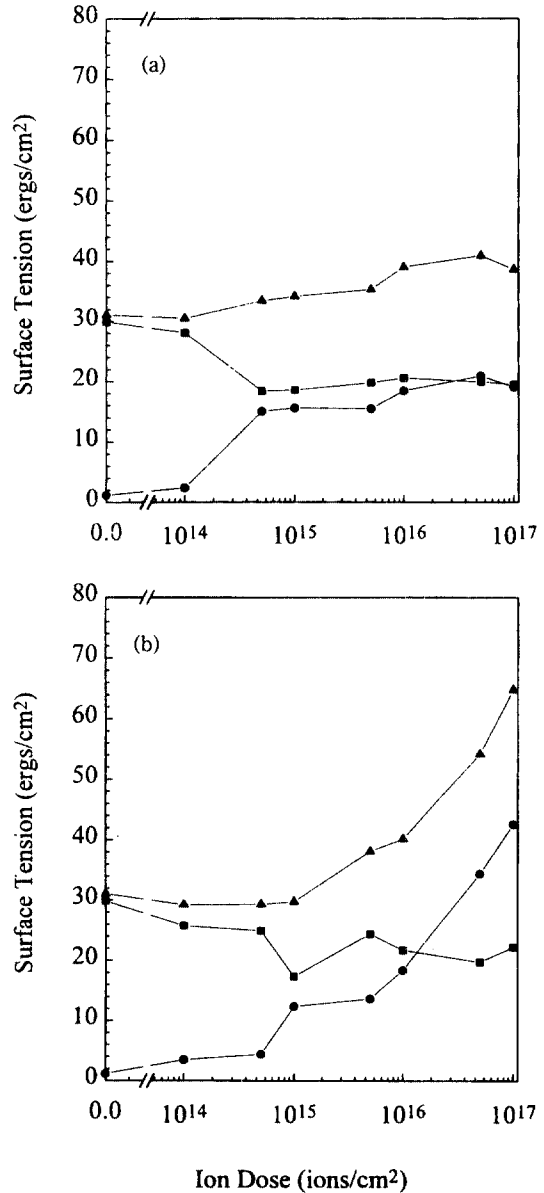


그림 4. (a) 산소 이온 빔 조사에 따른 PE film의 표면 에너지의 변화.(■ Dispersion force, ● Polar force, ▲ 표면 에너지) (b) 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔 조사에 따른 PE film의 표면 에너지의 변화.(■ Dispersion force, ● Polar force, ▲ 표면 에너지)

10°의 접촉각이 증가한 후 더 이상의 증가는 없었다.

3.2 표면 에너지 측정

물과 formamide 용액에 대한 접촉각 이용하여 PE 표면의 γ^d 와 γ^p 를 계산하였으며, 이 두 값을 합하여 표면 에너지(γ_s)를 계산하여 그림 4(a), 4(b)에 나타내었다. 그림 4(a)는 산소 이온 빔만으로 표면 개질 하였을 때의 이온 조사량에 따른 표면에너지의 변화를 나타낸 그림이다. γ^d 는 처음 30 erg/cm²에서 이온 조사량의 증가에 따라서 약간 적은 값인 20 erg/cm²까지 감소한다. 그러나 γ^p 는 표면 개질 약 2 erg/cm²에서 5×10^{14} ions/cm²의 이온 조사량에서 16 erg/cm²로 증가하였고, 5×10^{16} ions/cm²에서 21 erg/cm²까지 크게 증가하였다. 따라서 산소 이온 빔만으로 표면 개질시 5×10^{14} ions/cm²의 이온 조사량 전후에서 γ^d 와 γ^p 의 크기가 거의 비슷함을 알 수 있다. 그리고 산소 이온 빔만 조사시 전체적으로 표면 에너지는 매우 완만한 증가를 하였다. 그에 비하여 그림 3(b)에서 볼 수 있듯이 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 표면을 개질 하면 γ^d 의 경우 산소 이온 빔만을 이용한 경우와 거의 같은 변화를 보이지만 γ^p 의 경우 1×10^{16} ions/cm² 이상의 이온 조사량에서 γ^d 보다 크게 측정되었고, 1×10^{17} ions/cm²에서는 40.6 erg/cm²로, 산소 이온 빔만을 사용했을 때보다 더 큰 증가치를 보여주었다. 또한 표면 에너지의 증가 곡선은 γ^p 의 변화 곡선과 거의 일치함을 알 수 있다. 이러한 결과는 아르곤 이온 조사시 반응성 가스인 산소 가스를 주입함에 따라서 PE 표면에 친수성 작용기를 형성하며 γ^p 가 증가한 것으로 생각된다. γ^d 와 γ^p 를 합친 γ_s 는 개질 전 31.1 erg/cm²에서 산소 이온 빔으로 개질시 최고 38.7 erg/cm², 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 표면 개질시 최고 64.8 erg/cm²로 2배 이상으로 증가하였다.

3.3 XPS 분석

산소 분위기에서 이온 빔 조사로 인하여 친수성이 증가한 PE 표면의 화학적 결합 상태를 측정하기 위해 이온 빔 처리전의 시료와 친수성이 가장 좋은 산소 분위기(4 sccm)에서 아르곤 이온 빔으로 처리된 시료를 측정, 분석하였다. 표면 개질 하지 않은 PE film과 1×10^{17} ions/cm²의 이온 조사량으로 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔과 산소 이온 빔만으로 표면 처리한 시료를 아르곤 이온 빔으로 표면의 불순물을 제거하기 위하여 5초간 sputtering한 후 XPS로 C_{1s}와 O_{1s} peak를 측정하였다. 그림 5(a)는 이온 빔으로 표면 처리하지 않은 시료의 표

면과 개질 된 시료의 C_{1s} core-level spectra이다. 그림 5(a)에서 보듯이 결합 에너지 284.6 eV 근처의 C-C(C-H) 결합과 관련된 peak가 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 개질 된 경우 약간 감소하고 peak의 반폭치가 커지며, 특이한 것은 조금 높은 결합 에너지 쪽의 결합이 증가하는 것이다. 이것은 C-O, C=O 결합과 관련된 것으로 산소와의 결합이 증가하였음을 시사한다. 그림

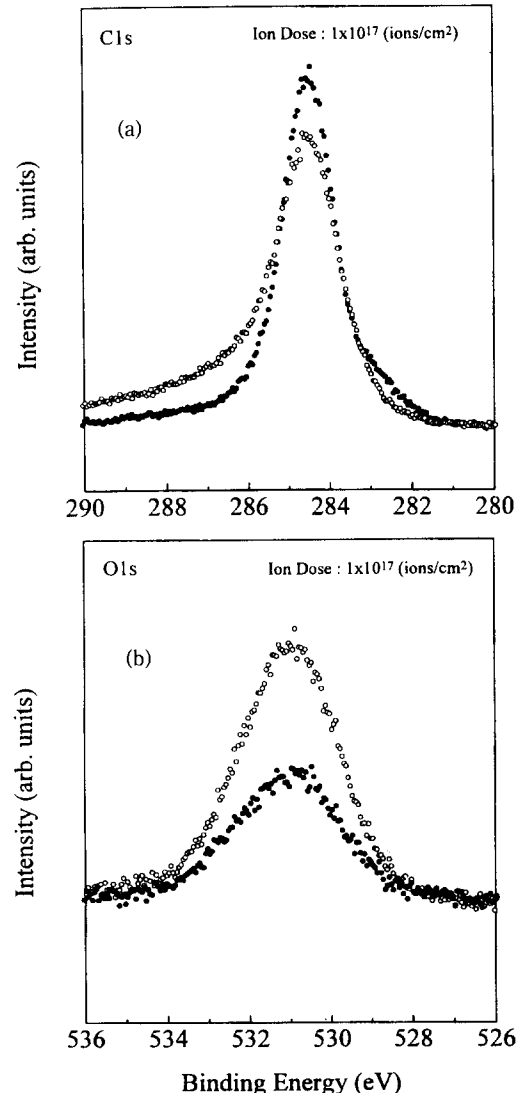


그림 5. (a) 표면 개질 전과 개질 후의 C_{1s} peak의 intensity 변화.(● 표면 개질전의 PE, ○ 표면 개질후의 PE) (b) 표면 개질 전과 개질 후의 O_{1s} peak의 intensity 변화.(● 표면 개질전의 PE, ○ 표면 개질후의 PE)

5(b)는 O_{1s} 의 core-level spectra를 보여준다. 이온 빔 처리를 하지 않은 PE의 경우도 약간의 산소를 함유하고 있지만, 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 표면 개질된 경우 전체적인 O_{1s} peak intensity가 매우 크게 증가하였음을 알 수 있다. 즉 산소와 탄소와의 비(O/C)를 C_{1s} 와 O_{1s} 의 peak 면적으로 계산하면 산소 분위기에서 아르곤 이온 빔으로 개질시 0.12에서 0.59까지 증가하였다. 이러한 사실은 이온보조반응에서는 에너지를 가진 이온의 조사로 형성된 불안정한 고분자 고리들이 산소 가스와 화학적 반응으로 결합함으로 설명될 수 있다.

4. 결 론

이온보조반응(IAR)법을 이용하여 PE film을 산소 분위기에서 이온 빔으로 표면 개질 하여 친수성을 증가시켰다. PE film의 표면과 물의 접촉각과 표면 에너지는 산소 이온 빔만으로 1×10^{17} ions/cm²의 조사량으로 조사하였을 때 접촉각이 95°에서 65°로 감소하였으며, 이때 표면 에너지(γ_s)는 31.1에서 41.0 erg/cm²로 증가하였다. 산소 분위기에서 아르곤 이온을 조사하였을 때는 접촉각이 28°로 감소하였으며, 표면 에너지(γ_s)는 63.9 erg/cm²로 증가하였다. 산소 분위기에서 이온 빔 처리된 시료의 XPS의 C_{1s} spectra 결과로 보아 PE의 표면에 C-O 또는 C=O와 관련된 결합이 생성되었으며, O_{1s} spectra를 통하여 개질된 PE 표면에 산소의 결합이 많이 증가함을 확인하였다. 이온 보조 반응법을 통하여 고분자 표면을 개질 할 경우에 2단계의 모델로 설명할 수 있었고, 증가된 친수성기 작용기로 인한 polar force(γ_s^p)의 증가가 고분자 표면의 표면 에너지를 증가시키는 주된 요인임을 규명할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 96년도 삼양사(주)와 공동 연구 과제인 이온 빔을 이용한 고분자 표면 개질(2I16960)의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

1. A. Holl nder, J. Behnisch and H. Zimmermann, J. Appl. Polym. Sci., **49**, 1857 (1993).
2. S. Yuan and R. E. Marchant, Polymer Preprints **31**(2), 665 (1990).

3. G. Akovali, Z. M. O. Rzaev and D. G. Mamedov, Eur. Polym. J. **32**, 375 (1996).
4. S. Gao and Y. Zeng, J. Appl. Polym. Sci. **47**, 2065 (1993).
5. S. Gao and Y. Zeng, J. Appl. Polym. Sci. **47**, 2093 (1993).
6. Y. Ikada, M. Mori and Y. Uyama, J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. **32**(9), 1683 (1994).
7. N. Inagaki, S. Tasaka and H. Abe, J. Appl. Polym. Sci. **46**, 595 (1992).
8. Y. Yao, X. Liu and Y. Zhu, J. Adhes. Sci. Technol. **7**(1), (1993).
9. S. Kuniyoshi, K. Kudo and K. Tanaka, Appl. Surf. Sci. **43**, 447 (1989).
10. G. Bai, X. Hu, Q. Yan, Polymer Bulletin **36**, 503 (1996).
11. G. C. S. Collins, A. C. Lowe and D. Nicholas, Euop. Polym. J. **9**, 1173 (1973).
12. B. Leclercq, M. Sotton, A. Baszkin and T. M. Saraga, Polym. **18**, 675 (1977).
13. I. H. Loh, M. Klausner, R. F. Baddour and A. R. Blythe, Polym. Eng. Sci. **27**(11), 861 (1987).
14. N. J. Chou, D. W. Dong, J. Kim and A. C. Liu, J. Electrochem. Soc.: Solid state Sci. Technol. **131**(10), 2335 (1984).
15. I. V. Mitchell, J. S. Williams, P. Smith and R. G. Elliman, Appl. Phys. Lett. **44**(2), 193 (1984).
16. J. C. Lin and S. L. Cooper, J. Appl. Polym. Sci. Symp. **54**, 157 (1994).
17. W. K. Choi, S. K. Koh and H. J. Jung, J. Vac. Sci. Technol. **A14**(4), 2366 (1996).
18. S. K. Koh, S. K. Song, W. K. Choi and H. J. Jung, J. Mater. Res., **10**(9) 2390 (1995).
19. S. K. Koh, W. K. Choi, J. S. Cho, S. K. Song and H. J. Jung, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **354**, 345 (1995).
20. S. C. Park, H. Y. Jung and S. K. Koh, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **396**, 347 (1996).
21. S. K. Koh, S. C. Park, S. Y. Kim, W. K. Choi, H. Y. Jung and K. D. Pae, J. Appl. Polym. Sci. (in print)
22. Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi, Ki Hyun Yoon, Hyung-Jin and Seok-Keun Koh, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **396**, 341 (1996).
23. D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1741 (1969).
24. F. W. Fowkes, J. Phys. Chem. **67**, 2538 (1963).
25. J. L. Gardon, J. Paint Technology **38**, 43 (1966).
26. J. Bauer and G. Drescher, J. Vac. Sci. Technol. **B** **14**(4), 2485 (1996).